



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 414 301 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90202148.4

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 22/13**

(22) Anmeldetag: 07.08.90

(30) Priorität: 22.08.89 DE 3927613

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.02.91 Patentblatt 91/09

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(84) CH

Anmelder: Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)

(84) BE

(72) Erfinder: Blümlhuber, Georg
Dammweg 16
D-8507 Oberasbach(DE)
Erfinder: Gehmecker, Horst, Dr.

Zaunkönigweg 31
D-6238 Hofheim 3(DE)
Erfinder: Hauffe, Dieter
Wilhelm-Busch-Strasse 60
D-6000 Frankfurt am Main 50(DE)
Erfinder: Kaul, Lothar, Dr.
Am tiefen Born 12
D-6367 Karben 3(DE)
Erfinder: Nitschke, Thomas
Flörsheimer Strasse 20
D-6093 Flörsheim 3(DE)
Erfinder: Rausch, Werner, Dr.
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel(DE)
Erfinder: Wietzoreck, Hardy
Landauer Strasse 12
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(74) Vertreter: Rieger, Harald, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(54) Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen.

(57) Bei einem Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen mittels wässriger Eisen-II- und Nitrationen enthaltender Zinkphosphatlösungen gelingt es, abwasserfrei zu arbeiten, wenn man die Metalloberflächen mit einer wäßrigen Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die

0,4 bis 30 g/l Zn

4 bis 30 g/l P₂O₅

5 bis 50 g/l NO₃

maximal 10 g/l Fe(II) und

maximal 0,3 g/l Fe(III)

enthält, in der das Gewichtsverhältnis

Freies P₂O₅ : Gesamt-P₂O₅ = (0,04 bis 0,50) : 1 beträgt,

die ergänzt wird mit Zn, NO₃ und P₂O₅ im Gewichtsverhältnis von

Zn : NO₃ : P₂O₅ = (0,60 bis 0,30) : (0,2 bis 0,4) : 1

und in der der Fe(II)-Gehalt nur durch Oxidation mit Nitrat, daraus gebildetem Nitrit, gegebenenfalls zusammen mit sauerstoffhaltigem Gas, H₂O₂ und/oder Nitrosen Gasen eingestellt wird. Dabei wird dem Phosphatierbad eine Spülbadkaskade aus mindestens zwei Spülbädern nachgeschaltet, salzarmes, vorzugsweise salzfreies Wasser in das - im Werkstückfluß gesehen - letzte Spülbad gespeist, der Wasserüberlauf in das jeweils vorausgehende Spülbad bzw. das Phosphatierbad geleitet und dem Phosphatierbad mindestens so viel salzarmes bzw. salzfreies Wasser entzogen, daß es das mit Phosphat angereicherte Spülwasser aus der Kaskade aufnehmen

EP 0 414 301 A1

kann.

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON PHOSPHATÜBERZÜGEN AUF METALLOBERFLÄCHEN

Die Erfindung betrifft ein abwasserfrei arbeitendes Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen mittels wäßriger Eisen-II- und Nitrationen enthaltender Zinkphosphatlösungen.

In der metallverarbeitenden Industrie wird in großem Umfang das Verfahren der Erzeugung von Phosphatüberzügen mittels wäßriger Zinkphosphatlösungen angewendet. Die mit diesem Verfahren auf den behandelten Metalloberflächen erzeugten Phosphatschichten dienen insbesondere zur Erleichterung des Gleitens und der spanlosen Kaltumformung sowie zum Korrosionsschutz und als Lackhaftgrund.

Derartige Phosphatierbäder weisen üblicherweise einen pH-Wert zwischen etwa 1,8 und 3,8 auf und enthalten Zink- und Phosphationen als verfahrensbestimmende Komponenten. Außer dem Kation Zink können noch weitere Kationen, z.B. Ammonium, Calcium, Cobalt, Eisen, Kallium, Kupfer, Natrium, Magnesium, Mangan, anwesend sein. Zur Beschleunigung der Phosphatschichtbildung werden den Phosphatierbädern im allgemeinen Oxidationsmittel, z.B. Bromat, Chlorat, Nitrat, Nitrit, organische Nitroverbindungen, Perborat, Persulfat, Wasserstoffperoxid, zugesetzt. Für die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) kann außerdem sauerstoffhaltiges Gas verwendet werden. Um die Schichtbildung auf bestimmten Werkstoffen zu optimieren, dienen Zusätze von z.B. Fluorid, Silicofluorid, Borfluorid, Zitrat und Tartrat. Aufgrund der großen Zahl von Einzelkomponenten und ihrer Kombinationsmöglichkeiten ergibt sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Phosphatierbadzusammensetzungen.

Üblicherweise werden die Phosphatierbäder im Tauchen, Fluten oder Spritzen mit den zu behandelnden Werkstückoberflächen in Berührung gebracht. Während der Kontaktzeit, die zwischen wenigen Sekunden bis zu einer halben Stunde und mehr betragen kann, bilden sich durch chemische Reaktion mit dem Metall festverwachsene, kristalline Phosphatschichten. Da für eine Weiterverarbeitung auf der Oberfläche verbliebene Reste der Phosphatierungslösung in der Regel stören, wird nach der Phosphatierung gründlich mit Wasser gespült. Um eine schädliche Anreicherung der Inhaltsstoffe des Phosphatierbades in den Spülbädern zu vermeiden, werden diese mit einem Zulauf von Frischwasser und einem Überlauf von verschmutztem Spülwasser betrieben. Das verschmutzte Spülwasser enthält umweltgefährdende Stoffe und erfordert deshalb eine spezielle Aufbereitung, ehe es in die Kanalisation oder einen Vorfluter gegeben werden kann.

Da die notwendige Aufbereitung von gebrauchtem Spülwasser und sein Verwerfen ein Nachteil für die Anwendung von Phosphatierverfahren ist, sieht z.B. die DE-C-23 27 304 vor, ein Zinkphosphatierverfahren anzuwenden, dessen Lösungen so zusammengesetzt sind, daß sich praktisch alle Komponenten mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ausfällen lassen. Auf diese Weise wird die Spülwasseraufbereitung wesentlich erleichtert und gleichzeitig als Vorteil erzielt, daß es mit guter Qualität für den Prozeß wieder verwendet werden kann. Nachteilig hierbei ist jedoch, daß durch die aufgestellte Forderung der Fällbarkeit die Freiheit für die Anpassung der Phosphatierbadzusammensetzung an die Praxisbedürfnisse stark eingeschränkt ist.

Nach F. Wilhelm (Metalloberfläche, 33 (1979) 8, 301 bis 307) sind außerdem Überlegungen angestellt worden, im Anschluß an die Zinkphosphatierung eine Kaskadenspülung vorzusehen und die Wassereinsparung so weit zu treiben, daß die Ergänzungsverluste für die Zinkphosphatierzone mit dem Spülwasser gedeckt werden könnten. Dies ist jedoch nach Aussagen des Autors aus verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gründen nicht realisierbar.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metallen, insbesondere Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, aluminisiertem Stahl und Aluminium, mit Hilfe von Eisen-II- und Nitrationen enthaltenden Zinkphosphatlösungen bereitzustellen, das frei von Abwasser arbeitet und die bekannten, insbesondere vorgenannten, Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die

0,4 bis 30 g/l Zn

4 bis 30 g/l P_2O_5

5 bis 50 g/l NO_3

maximal 10 g/l Fe(II) und

maximal 0,3 g/l Fe(III)

enthält, in der das Gewichtsverhältnis

Freies P_2O_5 : Gesamt- P_2O_5 = (0,04 bis 0,50) : 1 beträgt, die ergänzt wird mit Zn, NO_3 und P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von

Zn : NO_3 : P_2O_5 = (0,80 bis 0,30) : (0,17 bis 0,4) : 1

vorzugsweise (0,60 bis 0,40) : (0,20 bis 0,35) : 1

und in der der Fe(II)-Gehalt nur durch Oxidation mit Nitrat, daraus gebildetem Nitrit, gegebenenfalls

zusammen mit sauerstoffhaltigem Gas, H_2O_2 und/oder Nitrosen Gasen eingestellt wird, und daß man dem Phosphatierbad eine Spülbadkaskade aus mindestens zwei Spülbädern nachschaltet, salzarmes, vorzugsweise salzfreies Wasser in das - im Werkstückfluß gesehen - letzte Spülbad speist, den Wasserüberlauf in das jeweils vorausgehende Spülbad bzw. das Phosphatierbad leitet und dem Phosphatierbad mindestens
 5 so viel salzarmes bzw. salzfreies Wasser entzieht, daß es das mit Phosphat angereicherte Spülwasser aus der Kaskade aufnehmen kann.

Unter dem Begriff "abwasserfrei" im Sinne der Erfindung ist verstanden, daß aus den Spülbädern kein Wasser in die Kanalisation oder in den Vorfluter mit der beabsichtigten Wirkung gelangt, einer Anreicherung von unerwünschten Chemikalien im Phosphatierbad entgegenzuwirken.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Oberflächenbehandlung von Eisen und Stahl, niedriglegiertem Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem, d.h. z.B. mit ZnAl, ZnFe und ZnNi beschichtetem Stahl, aluminisiertem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen, bestimmt.

Die Phosphatierungslösungen enthalten Zn, P_2O_5 und NO_3 als Grundkomponenten. Außerdem können noch weitere Kationen und/oder Anionen anwesend sein. Phosphatierungslösungen, in denen während des
 15 Arbeitens durch Ergänzung bestimmte Konzentrationen an Bromat, Chlorat, organische Nitroverbindungen, Perborat und/oder Persulfat aufrechterhalten werden müssen, eignen sich nicht für die erfindungsgemäße abwasserfreie Verfahrensweise. Gleichfalls sind solche ungeeignet, denen von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich Alkalinitrit als Beschleuniger zugesetzt werden muß.

Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Metalloberflächen mit
 20 einer Phosphatierungslösung in Berührung, die zusätzlich

bis 10 g/l Mg

bis 20 g/l Ca

bis 20 g/l Mn

bis 20 g/l Ni

25 bis 10 g/l Co

bis 0,02 g/l Cu

bis 20 g/l Na und/oder K und/oder NH_4

bis 8 g/l SiF_6

bis 8 g/l BF_4

30 bis 5 g/l F

bis 10 g/l Cl

enthält.

Dabei sollten gemäß weiterer vorteilhafter Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht werden, in der das Gewichtsver-
 35 hältnis

$(Mg + Ca + Mn + Ni + Co) : Zn$ gleich/kleiner 4 : 1

ist, und die hinsichtlich der Komponenten Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Co und Cu gemäß dem Molverhältnis

$(Mg + Ca + Mn + Fe + Ni + Co + Cu) : Zn$ gleich/kleiner 2 ergänzt wird.

Von den vorgenannten in den Phosphatierbädern fakultativ vorhandenen Kationen wird Fe(II) meist nicht
 40 als Chemikalie zugesetzt, sondern es reichert sich während des Durchsatzes von Eisen und Stahl infolge des Beizangriffs an, sofern es nicht durch Oxidationsmittel in die dreiwertige Form übergeführt und als Eisen(III)-phosphat ausgefällt wird.

Fe(III) in den Bädern dient u.a. dazu, das Phosphatiergleichgewicht zu stabilisieren. Durch die Mitverwendung von Mg und/oder Ca und/oder Mn erhält man Phosphatüberzüge, die außer Zn und gegebenenfalls Fe(II) auch diese Kationen enthalten. Derartige Mischphosphate zeichnen sich durch eine erhöhte Alkalibeständigkeit aus und eignen sich deshalb insbesondere als Haftgrund für Lacke. Aber auch als Schmierstoffträger bei der spanlosen Kaltumformung haben sie sich bewährt. Ni und/oder Co werden bevorzugt eingesetzt, um die Aggressivität der Bäder auf Stahl zu erhöhen und die Phosphatierung von
 45 Zinkoberflächen zu verbessern. Kleine Mengen an Kupfer wirken beschleunigend. Alkalikationen und/oder Ammonium dienen vornehmlich zur Einstellung des gewünschten Säureverhältnisses. Die Anionen F^- , BF_4^- und SiF_6^{2-} erhöhen allgemein die Phosphatiergeschwindigkeit und sind vorteilhaft für die Behandlung von aluminiumhaltigen Zinkoberflächen. Für die kristalline Phosphatierung von Aluminium und dessen Legierungen ist die Anwesenheit von freiem Fluorid (F^-) unerlässlich. Cl kann zur Einstellung der Elektroneutralität der Bäder und in Spezialfällen auch zur Erhöhung ihrer Aggressivität Verwendung finden. Durch Zusatz von
 50 z.B. Polyhydroxycarbonsäure, wie Weinsäure und/oder Zitronensäure, lassen sich die Dicke bzw. das Flächengewicht der erzeugten Phosphatschichten beeinflussen.

Die Abstimmung der Art und Menge von Anionen und Kationen in den zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienenden Phosphatierungslösungen erfolgt derart, daß das Verhältnis von

Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 (0,04 bis 0,50) : 1 beträgt, wobei für höhere (niedrigere) Badtemperaturen und/oder Konzentrationen in der Phosphatierungslösung jeweils höhere (niedrigere) Verhältnisse zu wählen sind.

- Im Interesse einer guten Schichtbildung sollte die Konzentration an Fe(II) maximal die des Zinkes betragen, während die Summe der Konzentrationen von Mg + Ca + Mn + Ni + Co das Vierfache der Zinkkonzentration nicht überschreiten sollte.

- Da beim erfindungsgemäßen Verfahren Badverluste durch mechanischen Austrag nicht vorkommen und somit ihre Ausgleichswirkung fortfällt, kommt der richtigen Auswahl der Ergänzung eine besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grunde ist das Gewichtsverhältnis für Zn : NO_3 : P_2O_5 bei der Ergänzung in den engen Grenzen von (0,60 bis 0,30) : (0,2 bis 0,4) : 1 zu halten. Außerdem sollte - sofern die Zugabe beabsichtigt ist - das Molverhältnis von (Mg + Ca + Mn + Fe + Ni + Co + Cu) : Zn gemäß $\leq 2 : 1$ sein.

- Die Ergänzung gestaltet sich besonders wirksam, wenn man gemäß einer weiteren bevorzugten Ausbildung der Erfindung die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die durch Zugabe von Phosphat mit einem Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 bei der Ergänzung von (- 0,4 bis + 0,5) : 1 ergänzt wird. In der vorgenannten Definition des Verhältnisses von Freiem P zu Gesamt- P_2O_5 bedeutet das Minuszeichen, daß kein Freies P_2O_5 vorliegt, sondern sich vielmehr ein Teil des Phosphates in der Stufe des sekundären Phosphates befindet. Der Wert Minus 0,19 bedeutet zum Beispiel, daß 19 % des Gesamt- P_2O_5 als sekundäres Phosphat vorliegen.

- Gemäß einer anderen Definition liegen die Phosphatkomponenten bei der Ergänzung in einem Bereich, der durch 40 % sekundäres und 60 % primäres Phosphat (ber. als P_2O_5 auf der einen Seite und durch 50 % primäres Phosphat und 50 % freie Phosphorsäure (ber. als P_2O_5) auf der anderen Seite begrenzt ist.

- Wenn das Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 bei der Ergänzung größer oder gleich ca. 0,2 : 1 ist, werden üblicherweise die Ergänzungskomponenten in Form eines sauren wäßrigen Chemikalienkonzentrates zugegeben. Da flüssige Ergänzungskonzentrate mit einem Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 kleiner als 0,2 : 1 nicht stabil sind, erfolgt die Ergänzung dann mindestens mit zwei getrennten Konzentraten. Der Zugaberhythmus wird dabei zweckmäßigerweise derart gewählt, daß die Zusammensetzung der Phosphatierungslösung auch bei schwankendem Durchsatz, d.h. schwankendem Verbrauch, mindestens weitgehend konstant bleibt. Spezielle Anteile der notwendigen Ergänzung können auch separat vom eigentlichen Ergänzungskonzentrat dem Bad zugegeben werden. Als Beispiel sei der Zusatz von Zinkoxid oder Zinkkarbonat genannt, womit einerseits die Zinkkonzentration angehoben wird und andererseits eine Korrektur des Verhältnisses von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 möglich ist.

- Als Oxidationsbeschleuniger werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ausschließlich NO_3 , gegebenenfalls zusammen mit sauerstoffhaltigem Gas, H_2O_2 und/oder Nitrosen Gasen verwendet. Bei autokatalytisch auf der Nitrit-Seite fahrenden Bädern, d.h. solchen mit einem Gewichtsverhältnis von NO_3 zu P_2O_5 von größer als 2 : 1, wird zu Arbeitsbeginn vorzugsweise eine kleine Menge Nitrit, etwa 0,05 bis 0,15 g/l, beispielsweise als Zinknitrit oder Calciumnitrit zugesetzt. Die Nitrit-Generierung aus dem Nitrat kann außerdem durch kurzzeitige Phosphatierung von Zink, Zinkgranalien oder Zinkstaub oder durch anfänglich niedrigere Durchsatzdichte von Stahl eingeleitet werden. Alkalinitrit sollte nur in Ausnahmefällen zum Badstart Verwendung finden, da sich sonst Alkali in störendem Ausmaße anreichert. Infolge Abwesenheit von überschüssigem Nitrit bzw. H_2O_2 reichert sich in den Bädern (Fe(II) an, wenn Eisen und Stahl behandelt werden. Durch intensiven Kontakt der Lösung mit sauerstoffhaltigem Gas, z.B. Luft, und/oder H_2O_2 kann eine Anreicherung des Eisens über die Störgrenze hinaus vermieden werden.

- An die Phosphatierung schließt sich eine Spülbadkaskade mit mindestens zwei Spülbädern an. Prinzip der Spülbadkaskade ist es, daß Frischwasser nur dem letzten Spülbad zugeführt und ein entsprechender Überlauf in die vorausgehenden Bäder ausgelöst wird. Auf diese Weise wird ein Spülwasserstrom hergestellt, der dem Fluß der Werkstücke entgegengerichtet ist. Abhängig von der Zulaufmenge des Frischwassers, dem Flüssigkeitsübertrag an den Werkstücken, der Zahl der Spülbäder in der Kaskade und der Konzentration der Phosphatierungslösung ergeben sich unterschiedliche Verunreinigungskonzentrationen in den einzelnen Spülbädern (s. Tabelle 1).

50

55

Tabelle 1

5	<ul style="list-style-type: none"> - Gleichgewichtskonzentration bei Kaskadenspülung in 1 bis 6 Stufen - Konzentration im Bad vor der Kaskade (g/l) : 50 - Flüssigkeitsübertrag an den Teilen (ml/qm) : 30 - Flüssigkeitsgegenstrom, bezogen auf Teilefläche (ml/qm) : 200 						
	Berechnete Konzentrationen der einzelnen Bäder (g/l)						
10	Bad	1-Kaskade	2-Kaskade	3-Kaskade	4-Kaskade	5-Kaskade	6-Kaskade
15	1	6.522	7.356	7.478	7.497	7.500	7.500
	2	---	0.959	1.100	1.121	1.124	1.125
	3	---	---	0.144	0.165	0.168	0.169
	4	---	---	---	0.022	0.025	0.025
	5	---	---	---	---	0.003	0.004
	6	---	---	---	---	---	0.000

20 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird dem Phosphatierbad mindestens so viel salzarmes bzw. salzfreies Wasser durch ein geeignetes Verfahren entzogen, daß es den phosphatreichen Überlauf aus der Kaskade aufnehmen kann.

Die Kenndaten der Kaskade (Zahl der Stufen, Flüssigkeitsgegenstrom, Flüssigkeitsübertrag an den Teilen) sind jeweils so zu wählen, daß der Reinheitsgrad des letzten Spülbades für die technischen
25 Anforderungen der weiteren Behandlungen ausreichend ist. Die Wirksamkeit einer Spülbadkaskade kann noch gesteigert werden, indem der Überlauf aus einem Bad in das vorausgehende nicht direkt, sondern dergestalt erfolgt, daß damit zunächst die aus dem vorausgehenden Bad auslaufenden Teile abgesprüht werden und erst anschließend die Einleitung in das Spülbad selbst stattfindet.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, aus dem
30 Phosphatierbad das salzfreie bzw. salzarme Wasser mittels ein- oder mehrstufiger Verdampfung, Umkehrosmose oder Elektrodialyse zu gewinnen und dieses der Spülbadkaskade als Frischwasser wieder zuzuführen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, die phosphathaltigen Spülwässer aus der Spülbadkaskade insbesondere durch Eindampfung, Elektrodialyse oder Umkehrosmose anzukonzentrieren, ehe sie
35 in das Phosphatierbad eingebracht werden.

Bei der Phosphatierung fällt ein Badschlamm an, der kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit aus dem System, z.B. durch Sedimentation, Filtration und dergleichen, abgetrennt wird. Diesem Naßschlamm haften 50 bis 90 % Phosphatierungslösung an. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung, die der Verminderung des Chemikalienverbrauches und der weiteren Herabsetzung der Abwassermenge
40 dient, wäscht man diesen Phosphatschlamm nach seiner Abtrennung mit Wasser und leitet dieses in die Spülbadkaskade oder direkt ins Phosphatierbad ein.

Dabei kann die Wäsche des Phosphatschlammes mehrstufig, ggf. in der Art einer Kaskade, mit Spülwasser der einzelnen Spülbäder erfolgen.

Besonders vorteilhaft ist es, den Phosphatschlamm mehrstufig mit dem Wasser aus der Spülbadkaskade zu waschen und das Waschwasser danach in die Spülbadkaskade oder direkt in das Phosphatierbad
45 einzuleiten.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

50 Beispiel 1

Blanke Stahlbleche wurden durch Tauchen in einem wäßrigen Reiniger entfettet und anschließend mit Wasser gespült. Die so vorbereiteten Proben wurden 10 min bei 90°C im Tauchen in einer wäßrigen Lösung folgender Zusammensetzung phosphatiert:

55 21,6 g/l P_2O_5
28,6 g/l Zn
0,028 g/l Ni
42,2 g/l NO_3

Freies P_2O_5 = 7,8
 Gesamt- P_2O_5 = 21,6
 Freies P_2O_5 /Gesamt- P_2O_5 = 0,36
 Punktzahl: 80

5 Im Anschluß an die Phosphatierung folgte eine 3-stufige Spülbadkaskade. Während des Materialdurchsatzes wurden aus dem Phosphatierbad 0,2 l/m² behandelter Stahloberfläche verdampft. In das letzte Spülbad der Kaskade wurden 0,2 l salzfreies Wasser pro m² behandelter Oberfläche gegeben. Der daraus resultierende Überlauf gelangte in Spülbad 2, Spülbad 1 und schließlich in das Phosphatierbad.

Das Phosphatierbad wurde auf Konstanz der Punktzahl mit einem Konzentrat folgender Zusammensetzung ergänzt:
 25 % P_2O_5
 6,25 % NO_3
 12,5 % Zn
 0,03 % Ni

15 Freies P_2O_5 : Gesamt- P_2O_5 = 0,2
 Zn : NO_3 : P_2O_5 = 0,5 : 0,25 : 1

Während des Durchsatzes wurde in das Phosphatierbad Luft eingerührt und dadurch die Fe(II)-Konzentration auf maximal 5 g/l begrenzt.

Im stationären Zustand nach größerem Materialdurchsatz stellten sich in den Spülbädern folgende Punktzahlen ein:
 Spülbad 1: 12 Pkt.
 Spülbad 2: 1,8 Pkt.
 Spülbad 3: 0,2 Pkt.

Die stationäre Zusammensetzung der Phosphatierungslösung war wie folgt:

25 20,5 bis 23 g/l P_2O_5
 22 bis 24 g/l Zn
 4 bis 5 g/l Fe(II)
 41 bis 43 g/l NO_3
 Freies P_2O_5 : Gesamt- P_2O_5 = 0,32 bis 0,46

30 Der Versuch zeigt, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist,

- einwandfreie Phosphatschichten zu erzeugen,
- die Konzentration der Phosphatierungslösung stationär zu halten,
- frei von verschmutztem Spülbadabwasser zu arbeiten und
- das letzte Spülbad mit einer niedrigeren Salzkonzentration (0,2 Pkt., entsprechend 0,23 g/l Salz) zu betreiben.

Beispiel 2

40 In der Tabelle 2 sind verschiedene für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Phosphatierbadzusammensetzungen und dafür geeignete Ergänzungskonzentrate zusammengestellt.

45

50

55

5	Tabelle 2	1	2	3	4
	Badzusammensetzung				
	Zn (g/l)	17	10,2	16,8	11
	Mn (g/l)	-	9,2	-	-
10	Ni (g/l)	0,03	0,02	0,02	-
	Ca (g/l)	-	-	-	11
	Cu (g/l)	-	-	0,003	-
15	Na (g/l)	-	-	2,6	1,1
	Fe(II) (g/l)	2,5	5,0	1,5	-
	P ₂ O ₅ (g/l)	23,5	20	14,6	22
20	NO ₃ (g/l)	24,9	39,2	32	44
	F (g/l)	-	-	0,6	-
	<u>Freies P₂O₅</u>	0,37	0,31	0,35	0,28
25	Gesamt-P ₂ O ₅				
	Ergänzungskonzentrate				
	Zn (%)	9	8	10	5,8
30	Mn (%)	-	0,8	-	-
	Ni (%)	0,02	0,01	0,01	-
	Ca (%)	-	-	-	1,8
35	Cu (%)	-	-	0,02	-
	Na (%)	-	-	-	-
	P ₂ O ₅ (%)	18	20	18	19
40	NO ₃ (%)	4,5	7	6,1	4,9
	F (%)	-	-	0,2	-
	<u>Freies P₂O₅</u>	0,20	0,43	0,22	0,30
45	Gesamt-P ₂ O ₅				

50 Ansprüche

1. Abwasserfrei arbeitendes Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen mittels wäßriger Eisen-II- und Nitrationen enthaltender Zinkphosphatlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die
- 55 0,4 bis 30 g/l Zn
 4 bis 30 g/l P₂O₅
 5 bis 50 g/l NO₃
 maximal 10 g/l Fe(II) und

- maximal 0,3 g/l Fe(III)
 enthält, in der das Gewichtsverhältnis
 Freies P_2O_5 : Gesamt- P_2O_5 = (0,04 bis 0,50) : 1
 beträgt, die ergänzt wird mit Zn, NO_3 und P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von
- 5 Zn : NO_3 : P_2O_5 = (0,80 bis 0,30) : (0,17 bis 0,4) : 1
 vorzugsweise (0,60 bis 0,40) : (0,20 bis 0,35) : 1
 und in der der Fe(II)-Gehalt nur durch Oxidation mit Nitrat, daraus gebildetem Nitrit, gegebenenfalls
 zusammen mit sauerstoffhaltigem Gas, H_2O_2 und/oder Nitrosen Gasen eingestellt wird, und daß man dem
 Phosphatierbad eine Spülbadkaskade aus mindestens zwei Spülbädern nachschaltet, salzarmes, vorzugs-
- 10 weise salzfreies Wasser in das - im Werkstückfluß gesehen -letzte Spülbad speist, den Wasserüberlauf in
 das jeweils vorausgehende Spülbad bzw. das Phosphatierbad leitet und dem Phosphatierbad mindestens
 so viel salzarmes bzw. salzfreies Wasser entzieht, daß es das mit Phosphat angereicherte Spülwasser aus
 der Kaskade aufnehmen kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phospha-
- 15 tierungslösung in Berührung bringt, die zusätzlich
 bis 10 g/l Mg
 bis 20 g/l Ca
 bis 20 g/l Mn
 bis 20 g/l Ni
 20 bis 10 g/l Co
 bis 0,02 g/l Cu
 bis 20 g/l Na und/oder K und/oder NH_4
 bis 8 g/l SiF_6
 bis 8 g/l BF_4
 25 bis 5 g/l F
 bis 10 g/l Cl
 enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer
 Phosphatierungslösung in Berührung bringt, in der das Verhältnis von
- 30 Fell : Zn gleich/kleiner 1 : 1
 und das von
 (Mg + Ca + Mn + Ni + Co) : Zn gleich/kleiner 4 : 1
 ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer
- 35 Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die hinsichtlich der Komponenten Mg, Ca, Mn, Ni, Fe, Co
 und/oder Cu gemäß dem Molverhältnis
 (Mg + Ca + Mn + Fe + Ni + Co + Cu):Zn gleich/kleiner 2:1
 ergänzt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die
- 40 Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die durch Zugabe von Phosphat
 mit einem Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 bei der Ergänzung von (- 0,4 bis + 0,5) : 1
 ergänzt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man dem
 Phosphatierbad durch ein- bzw. mehrstufige Verdampfung, durch Umkehrosmose und/oder durch Elektrodia-
- 45 lyse gewonnenes salzarmes bzw. salzfreies Wasser entnimmt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus
 dem Phosphatierbad gewonnene salzarme bzw. salzfreie Wasser der Spülbadkaskade als Frischwasser
 zuführt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die für
- 50 die Phosphatierung wirksamen Stoffe der Spülbadkaskade ankonzentriert, insbesondere durch Eindamp-
 fung, Elektrodialyse oder Umkehrosmose, bevor sie in das Phosphatierbad eingebracht werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den im
 Phosphatierbad anfallenden Schlamm nach seiner Abtrennung mit Wasser wäscht und das Waschwasser in
 die Spülbadkaskade oder direkt in das Phosphatierbad einleitet.
- 55 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phosphatschlamm mehrstufig mit
 Wasser aus der Spülbadkaskade wäscht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 20 2148

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DE-A-2 538 347 (NIPPON PAINT CO.) * Patentanspruch 1; Seite 8, Zeile 1 - Seite 14, Zeile 4; Figur *	1,6	C 23 C 22/13

Y	DE-B-1 031 083 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Patentansprüche 1,3 *	1,6	

A	EP-A-0 175 606 (COMPAGNIE FRANCAISE DES PRODUITS INDUSTRIELS) * Ansprüche 1-3; Seite 4, Zeile 35 - Seite 5, Zeile 7 *	1-3	

A	FR-A-2 401 236 (SOC. CONT. PARKER) * Patentanspruch 1; Seite 4, Zeilen 7-36 *	1,2,4,5	

A	DE-A-3 345 498 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Patentansprüche 1,2 *	1,9	

A	GB-A-1 460 420 (PYRENE CHEMICAL SERVICES)		

A	US-A-3 533 859 (R. ENGESSER)		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		26 November 90	TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			